



دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی تجزیه

اندازه‌گیری اسپکترومتری برخی از فلزات سنگین بعد از جداسازی و

پیش‌تغليظ با استفاده از بعضی از باز شيفها

استاد راهنما: دکتر علی محمد حاجی شعبانی

استاد مشاور: دکتر شایسته دادفرنیا

پژوهش و نگارش: وجيهه تجويدى

مهرماه ۱۳۸۸

خدايا!

به تو پناه مىبرم از آنکه در سايه بنيازيت نادار مانم، يا در روشنى
هدایت به گمراهی دچار، يا در پناه قدرتت به ستمی گرفتار، يا کار به
دست تو باشد و من خوار!

تقدیم به

آن محبوب از دیده نهان

که امید دل‌های شکسته

و مرهم قلب‌های خسته است.

تقدیم به

پدر فداکارم!

به استوارترین، صبورترین و بزرگوارترین راهنمای زندگی‌ام
به او که واژه‌های تلاش، صبر و ایستادگی به نامش تجلی می‌یابند.

مادر نازنینم!

به پاکترین، گران‌قدرترین و جاودانه‌ترین عشق زندگی‌ام
به او که واژه مهربانی از نام بلندش شرمگین است.

همسر مهربانم!

تکیه‌گاه امن بودنم، همراه همیشگی زندگی‌ام
به او که واژه‌های پاکی، صداقت و ایثار را برایم معنا بخشد.

خواهران و برادران عزیزم!
که همیشه پشتوانه من بوده‌اند.

و همه آنانی که دوستشان دارم
و قلم از وصف نیکی‌هایشان فاصل است و
تنها خدای مهربان بر جبران زحماتشان قادر!

تشکر و قدردانی:

حمد و سپاس ذات پاک و بینیاز معبدی که به قلم، قداست و به انسان، کرامت بخشید و او را به زیور علم و دانش بیاراست. اینک که توفیق تهیه و تدوین این مجموعه ناجیز را یافته‌ام، مراتب سپاس و قدردانی خود را نسبت به تمام بزرگوارانی که در این مدت از محضرشان کسب فیض و علم نموده‌ام، ابراز می‌دارم و نام این عزیزان را زینت‌بخش این دفتر می‌نمایم.

صمیمانه‌ترین سپاس و تشکرم را به استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر علی‌محمد حاجی شعبانی، استاد علم و اخلاقم که بدون سعه صدر، دلسوزی‌های بی‌دریغ و راهنمایی‌های سودمند ایشان، انجام این پروژه غیر ممکن می‌نمود، تقدیم می‌نمایم.

از استاد گرانقدر، سرکار خانم شایسته دادفرنیا، مشاور عزیزم که از راهنمایی‌های مفیدشان بهره بودم، کمال تشکر و امتنان را دارم.

از جناب آقای دکتر وفازاده و جناب آقای دکتر جعفری و دوستان عزیزم خانم حمیده بخشایش و خانم مهشید نظرپور که در سنتز لیگاند بنده را یاری کردند، بسیار سپاسگزارم. از خانواده عزیزم که در تمام مراحل همواره مشوق و پشتیبان من بودند، تقدیر و تشکر می‌نمایم.

از همسر مهربانم که در طول این مدت همواره یاور و تکیه‌گاه من بودند، صمیمانه تشکر می‌نمایم و محبت‌هایشان هرگز فراموش نخواهد شد. و در پایان ارج می‌نهم لطف تمام کسانی را که در این راه یاریم کردند و نامی از آن‌ها به میان نیامد.

چکیده

روش استخراج فاز جامد جدیدی برای تغليظ همزمان مقادير ناچيز Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} و

قبل از اندازه‌گيري به وسیله اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) پیشنهاد شده است.

روش بر اساس جذب یون‌های مورد اندازه‌گيري روی کربن فعال بارگيري شده با ۱۲-۸۵-دیاکسا-۲ و ۱۱-دیآزادودکا-۱ و ۱۲-دیان-۱ و ۱۱-دیايل)دیفنل استوار است. فلزات

جذب شده روی کربن فعال با استفاده از 5 ml نيتريک اسيد M ۱ شسته می‌شوند. تاثير عوامل تجزيه‌ای شامل pH , حجم نمونه، نوع شويينده، سرعت‌های جريان نمونه و شويينده و مقدار جاذب

بررسی شد. اثر یون‌های پيکره نمونه در بازداری یون‌های مورد اندازه‌گيري نيز مطالعه شد. مقادير

حد تشخيص (تعريف شده به صورت مقاديری از گونه‌های مورد اندازه‌گيري بر حسب $1^{-1}\mu\text{g}$ که نسبت علامت به نوافه ۳ را ايجاد می‌كنند) 0.1 , 0.0 و 0.9 بودند. روش به طور موفقیت‌آميز برای

اندازه‌گيري مقاير ناچيز Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} در نمونه‌های حقيقي به کار برده شد.

روشی ساده و قابل اعتماد برای اندازه‌گيري نيكل با روش اسپکترومتری جذب اتمی

شعله‌ای بعد از استخراج و تغليظ به وسیله استخراج نقطه ابری ارائه داده شده است. N-۲-

کربوكسى‌فنيل)(ساليسيليدن‌ايدين و تريتون ۱۱۴-X به ترتيب به عنوان ليگاند آب‌گريز و سورفاكتانت غيريوني استفاده شدند. متغيرهای شيميايی مؤثر در تشكيل كمپلکس و مراحل

استخراج بهينه شدند. در شرایط بهينه، پيش‌تغليظ 25 ml از نمونه در حضور 16% تريتون

حد تشخيص $1^{-1}\mu\text{g} / 2$ را فراهم می‌آورد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای هفت

اندازه‌گيري تكراري در غلظت $1^{-1}\mu\text{g} / 6$ نيكل $1/6\%$ بود. روش پیشنهادی به طور موفقیت‌آميز

برای اندازه‌گيري مقادير ناچيز نيكل در نمونه‌های حقيقي به کار برده شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	چکیده
۱	فصل اول: اصول استخراج فاز جامد و کاربرد کربن فعال به عنوان جاذب
۲	۱-۱- تاریخچه استخراج فاز جامد
۲	۲-۱- معرفی روش
۲	۲-۲-۱- اصول کلی روش
۴	۲-۲-۱- مراحل انجام کار در استخراج فاز جامد
۶	۳-۱- مراحل ابداع روش استخراج فاز جامد
۶	۳-۲-۱- انتخاب جاذب مناسب
۶	۴-۱- مکانیسم‌های برهم‌کنش گونه با فاز جامد
۹	۵-۱- انواع جاذب‌ها
۹	۵-۱-۱- جاذب‌های کلاسیک
۹	۵-۱-۱-۱- سیلیکاژل
۱۰	۵-۱-۱-۲- آلومینا
۱۰	۵-۱-۳- منیزیم سیلیکات
۱۰	۵-۱-۴- کربن
۱۲	۵-۲- فازهای ساکن پلیمری
۱۳	۵-۳- فازهای پیوندی
۱۴	۶- بررسی عوامل مؤثر در بهبود استخراج فاز جامد

۱۶	۷-۱- اثر سرعت جریان عبور نمونه آبی در استخراج فاز جامد
۱۶	۸-۱- لوازم مورد استفاده جهت استخراج فاز جامد
۱۶	۸-۱-۱- میکروستون‌ها
۱۷	۸-۲- سرنگ‌ها
۱۷	۸-۳- کارتربیج‌ها
۱۸	۸-۴- دیسک‌ها
۱۹	۹-۱- آشنایی بیشتر با کربن فعال
۱۹	۹-۱-۱- کاربردهای کربن فعال
۲۰	۹-۲- طرز تهیه کربن فعال
۲۱	۹-۳- روش‌های فعال‌سازی کربن
۲۱	۹-۴- ساختمان کربن فعال
۲۲	۹-۵- خواص فیزیکی و شیمیایی کربن فعال
۲۲	۹-۶- نیروهای جذب و مکانیسم جذب سطحی
۲۳	۹-۶-۱- جذب سطحی روی کربن فعال
۲۴	فصل دوم: اندازه‌گیری نیکل، کبالت و سرب با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای بعد از جداسازی و تغليظ با روش استخراج فاز جامد
۲۵	۱-۱- سرب، نیکل و کبالت از دیدگاه زیست محیطی
۲۸	۲-۲- اهمیت تغليظ همزمان عناصر
۲۸	۳-۲- مروری بر کارهای انجام شده با کربن فعال به عنوان فاز جامد برای تغليظ و اندازه گیری پی در پی عناصر با اسپکتروسکوپی اتمی
۳۱	۴-۲- بازهای شیف

۳۲	۱-۴-۲- شناسایی طیفی لیگاند باز شیف سنتزی
۳۵	۵-۲- هدف تحقیق
۳۵	۶-۲- بخش تجربی
۳۵	۱-۶-۲- دستگاههای مورد استفاده
۳۵	۲-۶-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۶	۳-۶-۲- تهییه محلولهای مورد استفاده
۳۶	۴-۶-۲- تهییه کربن فعال اصلاح شده
۳۷	۵-۶-۲- روش تهییه ستون
۳۷	۶-۶-۲- آمادهسازی نمونههای حقیقی
۳۷	۱-۶-۶-۲- آمادهسازی نمونههای آب
۳۷	۲-۶-۶-۲- آمادهسازی نمونه چای سیاه
۳۸	۳-۶-۶-۲- آمادهسازی نمونه آرد برنج
۳۸	۴-۶-۶-۲- آمادهسازی نمونه استاندارد
۳۸	۷-۶-۲- روش پیشنهادی
۳۸	۷-۷-۲- نتایج و بحث
۳۹	۱-۷-۲- اثر pH
۳۹	۲-۷-۲- اثر مقدار جاذب
۴۱	۳-۷-۲- اثر حجم محلول نمونه
۴۱	۴-۷-۲- اثر نوع شوینده
۴۱	۵-۷-۲- اثر غلظت شوینده
۴۶	۶-۷-۲- اثر سرعت عبور محلول

۴۶	۷-۷-۲- ظرفیت جاذب
۴۸	۸-۷-۲- بررسی مزاحمت‌ها
۴۸	۸-۲- ارقام شایستگی
۵۱	۹-۲- کاربرد روش برای نمونه‌های حقیقی
۵۱	۱-۹-۲- اندازه‌گیری عناصر در نمونه استاندارد
۵۳	۲-۹-۲- کاربرد روش برای نمونه‌های آب، چای سیاه و آرد برنج
۵۳	۱۰-۲- نتیجه‌گیری
۵۸	فصل سوم: اصول و کاربرد استخراج نقطه ابری در استخراج یون‌های فلزی
۵۹	۱-۳- مقدمه
۶۰	۲-۳- سورفاکtant‌ها
۶۰	۱-۲-۳- طبقه‌بندی سورفاکtant‌ها
۶۲	۳-۳- جدایی فاز در سیستم‌های میسلی
۶۴	۴-۳- مکانیسم‌های پیشنهادی برای جدایی فازها
۶۴	۵-۳- استخراج نقطه ابری
۶۶	۱-۵-۳- عوامل مؤثر در استخراج نقطه ابری
۶۶	۱-۱-۵-۳- اثر نوع و غلظت سورفاکtant
۶۷	۲-۱-۵-۳- اثر pH
۶۷	۳-۱-۵-۳- اثر افروندنی‌های آلی و معدنی
۶۷	۴-۱-۵-۳- اثر دما و زمان حرارت
۶۸	۵-۱-۵-۳- اثر حلال‌های رقیق کننده فاز غنی از سورفاکtant
۶۹	۲-۵-۳- کاربرد استخراج نقطه ابری در تجزیه عناصر

۷۳	فصل چهارم: اندازه‌گیری نیکل با اسپکترومتری جذب اتمی شعله‌ای بعد از جداسازی و تغليظ با روش استخراج نقطه ابری
۷۴	۱-۱-۴-۴- ويزگي هاي نيكل
۷۴	۱-۱-۱-۴- کاربرد نيكل
۷۵	۱-۲-۱-۴- اثرات نيكل بر سلامت انسان
۷۶	۲-۲-۴- مروری بر اندازه‌گیری، جداسازی و تغليظ نیکل با روش استخراج نقطه ابری
۸۰	۳-۴- هدف تحقيق
۸۱	۴-۴- بخش تجربی
۸۱	۱-۴-۴- دستگاه های مورد نیاز
۸۱	۲-۴-۴- مواد شیمیایی مورد استفاده
۸۲	۳-۴-۴- تهییه محلول های مورد استفاده
۸۲	۴-۴-۴- آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی
۸۲	۱-۴-۴-۴- آماده‌سازی نمونه‌های آب و پساب
۸۲	۲-۴-۴-۴- آماده‌سازی نمونه آرد برنج و چای سیاه
۸۳	۳-۴-۴-۴- آماده‌سازی نمونه استاندارد
۸۳	۴-۴-۴- روش کار
۸۴	۵-۴-۴- نتایج و بحث
۸۴	۱-۵-۴- اثر pH
۸۶	۲-۵-۴- اثر غلظت لیگاند
۸۶	۳-۵-۴- اثر غلظت سورفاکtant
۸۶	۴-۵-۴- اثر دما و زمان تعادل

۸۹	۴-۵-۵-۵-۵-۴- مدت زمان سانتریفوژ
۸۹	۴-۵-۶- اثر قدرت یونی
۸۹	۴-۵-۷- بررسی مزاحمت‌ها
۹۴	۴-۶- ارقام شایستگی
۹۸	۴-۷- کاربرد روش برای نمونه‌های حقیقی
۹۸	۴-۷-۱- اندازه‌گیری نیکل در نمونه استاندارد مرجع
۹۹	۴-۷-۲- کاربرد روش برای نمونه‌های آب، چای و آرد برج
۱۰۰	۴-۸- نتیجه‌گیری
۱۰۲	منابع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۳	جدول ۱-۱- تاریخچه استخراج فاز جامد
۸	جدول ۱-۲- جاذب‌های رایج در استخراج فاز جامد
۴۰	جدول ۱-۳- اثر pH محلول بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۲	جدول ۱-۴- اثر مقدار جاذب اصلاح شده بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۳	جدول ۱-۵- اثر حجم محلول بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۴	جدول ۱-۶- اثر نوع شوینده بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۵	جدول ۱-۷- اثر غلظت نیتریک اسید بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۷	جدول ۱-۸- اثر سرعت جریان عبور محلول بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۹	جدول ۱-۹- اثر یون‌های مزاحم بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۵۰	جدول ۱-۱۰- جذب نیکل، کبالت و سرب در غلظت‌های مختلف
۵۲	جدول ۱-۱۱- بررسی تکرارپذیری روش
۵۳	جدول ۱-۱۲- مشخصه‌های تجزیه‌ای روش پیشنهادی برای نیکل، کبالت و سرب
۵۴	جدول ۱-۱۳- نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیکل، کبالت و سرب در نمونه استاندارد
۵۵	جدول ۱-۱۴- نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیکل، کبالت و سرب در نمونه‌های آب
۵۶	جدول ۱-۱۵- نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیکل، کبالت و سرب در نمونه‌های آرد برنج و چای
۵۷	روش حاضر
	سیاه

۷۰	جدول ۳-۱- برخی از کاربردهای استخراج نقطه ابری در اندازه‌گیری فلزات با الکتروفورز موئینه
۷۰	جدول ۳-۲- برخی از کاربردهای استخراج نقطه ابری یون‌های فلزی به منظور اندازه‌گیری با اسپکتروسکوپی مولکولی UV
۷۱	جدول ۳-۳- برخی از کاربردهای استخراج نقطه ابری یون‌های فلزی به منظور اندازه‌گیری با جذب اتمی شعله‌ای
۷۲	جدول ۳-۴- برخی از کاربردهای استخراج نقطه ابری یون‌های فلزی به منظور اندازه‌گیری با جذب اتمی الکتروترمال
۸۵	جدول ۴-۱- اثر pH محلول بر میزان جذب نیکل
۸۷	جدول ۴-۲- اثر غلظت لیکاند بر میزان جذب نیکل
۸۸	جدول ۴-۳- اثر غلظت سورفاکtant بر میزان جذب نیکل
۹۰	جدول ۴-۴- اثر دمای تعادل بر میزان جذب نیکل
۹۱	جدول ۴-۵- اثر زمان تعادل بر میزان جذب نیکل
۹۲	جدول ۴-۶- اثر زمان سانتریفوژ بر میزان جذب نیکل
۹۳	جدول ۴-۷- اثر قدرت یونی محلول بر میزان جذب نیکل
۹۵	جدول ۴-۸- اثر یون‌های خارجی بر بازیابی نیکل به روش نقطه ابری
۹۶	جدول ۴-۹- جذب مربوط به غلظت‌های مختلف نیکل بعد از پیش‌تغییض
۹۷	جدول ۴-۱۰- بررسی تکرارپذیری روش
۹۸	جدول ۴-۱۱- مشخصه‌های تجزیه‌ای روش پیشنهادی برای نیکل
۹۹	جدول ۴-۱۲- نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های استاندارد
۹۹	جدول ۴-۱۳- نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آرد برج و چای سیاه

جدول ۱۴-۴- نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیکل در نمونه‌های آب

جدول ۱۵-۴- مقایسه میان روش مورد مطالعه و دیگر روش‌های نقطه ابری کار شده برای

۱۰۱ نیکل

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۵	شکل ۱-۱- مراحل استخراج فاز جامد
۱۸	شکل ۱-۲- وسایل مورد استفاده در استخراج فاز جامد
۲۲	شکل ۱-۳- ساختمان کربن فعال
۳۲	شکل ۱-۲- لیگاند باز شیف سنتزی
۳۳	شکل ۲-۲- شکل ۲-۲- طیف ^1H NMR لیگاند سنتزی
۳۳	شکل ۲-۳-۲- طیف ^{13}C NMR لیگاند سنتزی
۳۴	شکل ۲-۴-۲- طیف FT-IR لیگاند سنتزی
۴۰	شکل ۲-۵-۲- اثر pH محلول بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۲	شکل ۲-۶- اثر مقدار جاذب اصلاح شده بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۳	شکل ۷-۲- اثر حجم محلول بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۴	شکل ۸-۲- اثر نوع شوینده بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۴۵	شکل ۹-۲- اثر غلظت نیتریک اسید بر میزان جذب نیکل، کبالت و سرب
۴۷	شکل ۱۰-۲- اثر سرعت جریان عبور محلول بر میزان بازیابی نیکل، کبالت و سرب
۵۰	شکل ۱۱-۲- نمودار معیارگیری نیکل، کبالت و سرب
۵۲	شکل ۱۲-۲- تکرارپذیری روش
۶۱	شکل ۱-۳- ساختارهای منظم مولکولی سورفاکtantها در محلول
۶۳	شکل ۲-۳- دیاگرام فازی سری همولوگ محلول‌های سورفاکtant غیر یونی اکسی اتیلن‌دار (C_iE_j)
۶۵	شکل ۳-۳- مراحل استخراج نقطه ابری
۸۱	شکل ۱-۴- لیگاند باز شیف N-۲-کربوکسی فنیل)Sالیسیلیدن ایمین (SAA

شکل ۴-۲- سیستم تجزیه تزریق در جریان مورد استفاده برای تزریق و اندازه‌گیری

۸۴

نیکل

۸۵

شکل ۴-۳- اثر pH محلول بر میزان جذب نیکل

۸۷

شکل ۴-۴- اثر غلظت لیکاند بر میزان جذب نیکل

۸۸

شکل ۴-۵- اثر غلظت سورفاکtant بر میزان جذب نیکل

۹۰

شکل ۴-۶- اثر دمای تعادل بر میزان جذب نیکل

۹۱

شکل ۴-۷- اثر زمان تعادل بر میزان جذب نیکل

۹۲

شکل ۴-۸- اثر زمان سانتریفوژ بر میزان جذب نیکل

۹۳

شکل ۴-۹- اثر قدرت یونی محلول بر میزان جذب نیکل

۹۶

شکل ۴-۱۰- نمودار معیارگیری نیکل در غلظت‌های مختلف

۹۷

شکل ۴-۱۱- بررسی تکرارپذیری روش

فصل اول

اصول استخراج فاز جامد و کاربرد کربن فعال به عنوان جاذب

۱-۱- تاریخچه استخراج فاز جامد

اولین کاربرد مهم استخراج فاز جامد^۱ در اوایل دهه ۱۹۵۰ با استفاده از بستر زغال چوب به عنوان فاز جامد برای استخراج ترکیبات آلی از آب معرفی شد. سپس جاذب‌های مختلفی به عنوان فاز جامد برای انجام استخراج مورد استفاده قرار گرفتند. کربن در شکل‌های مختلفش به عنوان جاذب استفاده شده است. در اوایل دهه ۱۹۷۰ استفاده از خانواده پلیمرها با تخلخل زیاد برای تجزیه مایعات بیولوژیکی مطرح شد و در سال ۱۹۷۸ از سیلیکای اصلاح شده فاز پیوندی به عنوان فاز جامد استفاده شد و این فاز جامد در تهیه کارتريج^۲ به کار رفت. در اوخر دهه ۱۹۸۰ میکرو استخراج فاز جامد به عنوان شکل جدیدی از استخراج با فاز جامد معرفی شد و در سال ۱۹۹۰ استفاده از غشاها پوشیده شده با ذرات جامد و در اواسط دهه ۱۹۹۰ دیسک‌های شیشه‌ای حاوی ذرات جاذب عرضه گردید [۲،۱]. سیر تاریخی استخراج فاز جامد به اختصار در در جدول ۱-۱ آورده شده است. در سال‌های اخیر از روش استخراج فاز جامد به طور گستردگی برای تغليظ آلاینده‌های آلی مخصوصاً حشره‌کش‌ها در نمونه‌های آبی استفاده شده است. اين روش با موفقیت برای استخراج یون‌های فلزی و همچنین مطالعات گونه‌شناسی نیز به کار رفته است [۳]. مزایای استخراج فاز جامد شامل امکان دستیابی به ضرایب تغليظ بالا، استخراج خالص، خودکارسازی آسان، سازگاری با روش‌های مختلف دستگاهی، استفاده کم از حللال‌های آلی و کاهش زمان و هزینه آماده‌سازی نمونه می‌باشد [۴].

۱-۲- معرفی روش

۱-۲-۱- اصول کلی روش

اصول استخراج فاز جامد شبیه استخراج مایع-مایع شامل توزیع ماده حل‌شونده بین دو فاز است، با این تفاوت که در اینجا از یک فاز مایع (محلول تجزیه‌ای) و یک فاز جامد (جادب)، به

¹ Solid Phase Extraction

² Cartridge